

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 686 615 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
05.01.2000 Bulletin 2000/01

(51) Int Cl.7: **C07C 5/09, C07C 7/167,**
B01J 23/58
// (B01J23/58, 103:68)

(21) Numéro de dépôt: **95401285.2**

(22) Date de dépôt: **01.06.1995**

(54) Procédé d'hydrogénation catalytique et catalyseur utilisable dans ce procédé

Verfahren zur katalytischen Hydrierung und in diesem Verfahren zur verwendender Katalysator

Process for the catalytic hydrogenation and catalyst useable in this process

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB NL

(30) Priorité: **09.06.1994 FR 9407044**
09.06.1994 FR 9407045

(43) Date de publication de la demande:
13.12.1995 Bulletin 1995/50

(73) Titulaire: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:
• **Nguyen Thanh, Canh**
La Celle Saint Cloud (FR)

- **Didillon, Blaise**
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Sarrazin, Patrick**
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Cameron, Charles**
F-75005 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 064 301 EP-A- 0 124 744
EP-A- 0 519 436 FR-A- 1 177 764
FR-A- 2 338 076 US-A- 3 651 167
US-A- 4 061 598 US-A- 4 404 124

EP 0 686 615 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne un procédé d'hydrogénation sélective en phase gazeuse d'hydrocarbures acétyléniques de 2 ou 3 atomes de carbone (acétylène ou propyne) en les hydrocarbures éthyléniques correspondants (éthylène ou propylène).

[0002] Elle concerne également un catalyseur régénérable utilisable dans ce procédé.

[0003] L'éthylène est un monomère utilisé pour la préparation d'un grand nombre de polymères. Il est généralement obtenu par des procédés de pyrolyse ou de vapocraquage d'hydrocarbures. L'éthylène ainsi produit contient de faibles quantités d'acétylène (généralement inférieures à 3 %) qu'il est nécessaire d'éliminer avant utilisation. Les teneurs en acétylène dans l'éthylène généralement tolérées pour son utilisation pour la fabrication de polymères sont généralement inférieures à 10 ppm et le plus souvent inférieures à 5 ppm.

[0004] Une des techniques utilisées pour éliminer l'acétylène dans l'éthylène est de l'hydrogéner sélectivement en éthylène en présence d'un catalyseur à base de palladium supporté sur un support réfractaire tel que l'alumine. Le problème généralement rencontré avec les catalyseurs monométalliques (constitués uniquement de palladium supporté sur alumine) est que, lorsque les conditions opératoires sont amenées pour permettre l'élimination totale de l'acétylène, une partie de l'éthylène est aussi convertie en éthane. De plus, ces catalyseurs monométalliques présentent généralement des stabilités relativement faibles du fait de la formation importante d'oligomères qui recouvrent progressivement la surface du catalyseur dans les conditions réactionnelles. Ce dépôt hydrocarboné peut certes être éliminé par des procédés d'oxydation ménagée, mais il est avantageux, dans un procédé industriel, d'avoir une durée de fonctionnement du catalyseur entre deux régénérations la plus importante possible.

[0005] Pour améliorer les propriétés des catalyseurs, l'ajout au palladium de promoteurs a depuis longtemps été décrit. Ces ajouts peuvent être par exemple l'argent (brevet US-A-2 802 889), le fer et l'argent (brevet US-A-3 243 387).

[0006] Ces promoteurs peuvent également être choisis parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le lithium (brevet US-A-3 325 556), le potassium (demande EP-A-124744) ou le calcium (brevet US-A-4 329 530).

[0007] Que ce soit pour les catalyseurs monométalliques (catalyseurs à base de palladium uniquement) ou les catalyseurs promus (catalyseurs comprenant du palladium et au moins un autre élément), il est connu par l'homme du métier que lorsque le palladium est concentré à la surface des billes dudit catalyseur, ses performances catalytiques sont nettement supérieures à celles d'un catalyseur de formule identique pour lequel le palladium est réparti de façon homogène dans les billes de catalyseur. Par exemple dans le cas de l'utilisation des formules bimétalliques palladium-argent, il a été découvert que lorsque le palladium était situé à la périphérie des billes du catalyseur et que l'argent y était réparti de façon homogène, ceci conférait audit catalyseur de meilleures propriétés (Brevets US-A-4 404 124; EP-0064301 et FR-A-2597113), notamment la formation moins importante d'éthane et de produits d'oligomérisation.

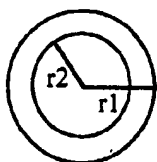
[0008] On connaît par ailleurs la demande de brevet japonaise JP-A-04 108540 qui décrit des catalyseurs d'hydrogénation sélective en phase liquide du butadiène 1,3, dans lesquels de l'argent est précipité et supporté à la surface du palladium. Dans ces catalyseurs, le support consiste en de l'alumine de surface spécifique relativement élevée et le rapport pondéral Ag/Pd est de 0,3 à 5,0 de préférence de 0,5 à 3,0.

[0009] Le document US-A- 3 651 167 décrit un procédé d'hydrogénation sélective en phase gazeuse d'hydrocarbures acétyléniques d'une coupe d'hydrocarbures en C4 pour transformer les composés acétyléniques présents en les composés éthyléniques correspondants sans affecter substantiellement le butadiène. Ce procédé utilise un catalyseur contenant un métal noble du groupe VIII qui peut être réparti, par imprégnation de surface, à la périphérie des particules de catalyseur. Même si ce catalyseur peut contenir en outre un élément du groupe IB, il n'est pas indiqué que cet élément est réparti à la périphérie des particules du catalyseur.

[0010] A noter en outre que sont connus, par exemple du document US-A- 3 259 589, des catalyseurs pour le traitement de déchets combustibles dangereux pour les transformer en produits inoffensifs, lesdits catalyseurs contenant, déposé sur un support d'oxyde inorganique réfractaire, au moins un élément métallique actif qui peut être choisi notamment parmi les métaux du groupe du platine, le cuivre, l'argent et l'or. Ce document montre, notamment dans le cas du platine, un mode d'imprégnation de billes d'alumine dans lequel le platine est introduit essentiellement dans une couche continue située à la périphérie des billes (Figure 1), mais il ne décrit pas l'imprégnation de billes de support dans lesquelles deux métaux seraient introduits essentiellement dans une couche localisée à la périphérie de celles-ci.

[0011] On a maintenant découvert de façon surprenante qu'il était possible de réaliser avantageusement l'hydrogénation sélective en phase gazeuse des hydrocarbures acétyléniques de 2 ou 3 atomes de carbones (acétylène ou propyne) en les hydrocarbures éthyléniques correspondants (éthylène ou propylène) en utilisant un catalyseur sous forme de billes ou d'extrudés contenant du palladium, au moins un métal du groupe IB de la classification périodique et de l'alumine, dans lequel une proportion d'au moins 80 % du palladium et une proportion d'au moins 80 % du métal du groupe IB sont présentes dans un volume à la périphérie du catalyseur délimité par une surface sphérique ou cylindrique de rayon r_1 correspondant au rayon moyen des billes ou des extrudés de catalyseur et une surface sphérique ou cylindrique de rayon r_2 au moins égal à $0,8 r_1$. Le rapport pondéral argent/palladium est compris entre 0,05 et 0,4, de préférence entre 0,05 et 0,25.

[0012] Dans le cas de catalyseurs sous forme de billes ou d'extrudés, r_1 et r_2 peuvent être représentés comme suit :



[0013] Plus particulièrement, la teneur en palladium est comprise entre 0,01 et 0,5 % en poids du catalyseur. L'élément du groupe IB est le plus souvent l'argent, sous une teneur comprise entre 0,001 et 0,02 % en poids.

[0014] Le support utilisé est une alumine et plus particulièrement une alumine alpha. D'une façon courante, il est utilisé sous la forme de billes de diamètres généralement compris entre 2 et 4 mm. Les caractéristiques de l'alumine utilisée sont généralement les suivantes: une surface spécifique comprise entre 5 et 150 m²/g et de préférence entre 5 et 60 m²/g; un volume poreux de 0,3 à 0,95 cm³/g et un diamètre de pores supérieur à 100 Å. Ces différentes caractéristiques sont déterminées par les techniques d'analyse connues par l'homme du métier.

[0015] Le palladium peut être introduits selon les techniques connues par l'homme du métier permettant d'obtenir une répartition du palladium à la surface des billes de support, qui correspond aux critères décrits plus haut. La bonne répartition du palladium peut être vérifiée par les techniques classiques telles que par exemple la microsonde de Castaing. Le palladium peut par exemple être introduit par des techniques d'imprégnation de solution aqueuse ou organique d'un précurseur de palladium. Ce précurseur peut par exemple être un composé minéral tel que le chlorure de palladium, le nitrate de palladium, le palladium tétrammine dihydroxyde, le chlorure de palladium tétrammine, ou un composé organométallique, tel que par exemple le palladium bis π allyl ou le palladium bis acétylacétonate.

[0016] L'élément du groupe IB, en particulier l'argent, est introduit de telle sorte qu'il reste concentré à la périphérie des billes du support. L'analyse de la teneur en argent après abrasion contrôlée des billes de catalyseur permet de s'assurer de la bonne répartition de l'argent dans les billes de catalyseur. Le précurseur généralement utilisé est le nitrate d'argent. L'acétate d'argent, le citrate d'argent, le chlorure d'argent, le carbonate d'argent peuvent par exemple aussi être utilisés.

[0017] Le procédé d'hydrogénation sélective en phase gazeuse des hydrocarbures acétyléniques de 2 ou 3 atomes de carbone en les hydrocarbures éthyléniques correspondants, selon l'invention, peut également être réalisé en utilisant un catalyseur tel qu'il a été défini plus haut mais contenant en outre au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux.

[0018] La teneur en métal alcalin ou alcalino-terreux du catalyseur est avantageusement choisie pour que le rapport atomique métal alcalin ou alcalino-terreux sur palladium soit compris entre 2 et 20 et de préférence entre 4 et 15. De préférence cette teneur est comprise entre 0,05 % et 0,2 % poids du catalyseur.

[0019] A titre de métal alcalin, on met en jeu de préférence le sodium ou le potassium.

[0020] Le métal alcalin ou alcalino-terreux est introduit selon les techniques connues par l'homme du métier. Les précurseurs généralement utilisés sont les nitrates, les acétates, les chlorures les carbonates, les hydroxydes.

[0021] Le palladium et le métal du groupe IB et éventuellement le métal alcalin ou alcalino-terreux peuvent être introduits à partir d'une solution commune de leurs précurseurs ou à partir de solutions séparées contenant chacune un ou deux éléments. Dans ce dernier cas, des traitements de séchage, de calcination ou de réduction à des températures comprises entre 120°C et 900°C peuvent éventuellement être réalisés entre deux étapes d'imprégnation consécutives.

[0022] Lorsque le palladium et l'élément du groupe IB (plus particulièrement l'argent) sont introduits à partir de solutions différentes, les techniques de préparation qui peuvent être employées sont par exemple celles décrites dans le brevet US-A-4 533 779, qui utilise le chlorure d'argent comme précurseur ou dans le brevet US-A-4 504 593, qui utilise le citrate d'argent comme précurseur.

[0023] Le catalyseur ainsi obtenu est généralement séché à des températures comprises entre la température ambiante et 150°C. Le catalyseur ainsi séché peut être utilisé tel que ou le plus souvent il est de préférence calciné afin de décomposer les précurseurs métalliques et/ou réduit avant utilisation. La calcination est généralement réalisée en traitant ledit catalyseur sous flux d'air à une température comprise entre 400°C et 900°C. La réduction peut être réalisée par traitement du catalyseur par un gaz contenant de l'hydrogène à une température comprise entre la température ambiante et 500°C.

[0024] Le procédé d'hydrogénation de l'invention s'applique plus particulièrement à l'hydrogénation de l'acétylène présent dans un gaz contenant de l'éthylène. Afin de s'approcher des conditions réactionnelles qui permettent d'éliminer totalement l'acétylène, le rapport molaire hydrogène sur acétylène est généralement compris entre 1 et 2, la température de la réaction est généralement comprise entre 25 et 100 °C, la pression est généralement comprise entre 1 et

5 MPa. Le débit de charge exprimé en litre de charge gazeuse par litre de catalyseur et par heure est généralement compris entre 1000 et 10 000 h⁻¹.

[0025] Au cours de l'utilisation, le catalyseur se désactive du fait d'un dépôt de composés hydrocarbonés recouvrant progressivement la phase active. Lorsque les performances du catalyseur sont jugées insuffisantes, le catalyseur peut être régénéré. La régénération du catalyseur est réalisée par combustion contrôlée des espèces hydrocarbonées présentes sur celui-ci. Cette combustion est réalisée dans les conditions connues de l'homme du métier, généralement en chauffant progressivement le catalyseur en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350 et 500 °C.

[0026] La présente invention concerne également à titre de produits nouveaux, les catalyseurs contenant du palladium et au moins un élément du groupe IB (en particulier l'argent) tels qu'ils ont été définis plus haut et présentant un rapport pondéral du métal du groupe IB (en particulier de l'argent) au palladium de 0,05 à 0,25.

[0027] L'invention concerne enfin les catalyseurs ainsi définis, contenant en outre au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux.

[0028] Les exemples qui suivent illustrent l'invention. Les exemples 3, 4, 10 et 11 sont donnés à titre de comparaison.

EXEMPLE 1 : Préparation du catalyseur A (selon l'invention)

[0029] Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur A) est préparé par imprégnation de 100 g d'un support à base d'alumine alpha par 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium et de nitrate d'argent. Le support utilisé se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10 m²/g et un volume poreux de 0,6 cm³/g. Après imprégnation, le catalyseur est séché à 120 °C et calciné sous air à 750 °C. Le catalyseur A ainsi obtenu contient 0,05 % en poids de palladium et 0,005 % en poids d'argent. La répartition moyenne des éléments dans les grains de catalyseurs, est représentée figure 1. Sur le diagramme, on a porté en abscisses les rayons en micromètres et en ordonnées, à gauche, la concentration pondérale locale en palladium et à droite, la concentration pondérale locale en argent représentée sous forme d'histogramme.

[0030] Ces analyses montrent que 84 % de l'argent est concentré dans un volume délimité par une sphère de rayon r_1 de 1,5 mm et une sphère de rayon r_2 de 1,39 mm. Le rapport r_2/r_1 est donc égal à 0,93 et donc bien supérieur à 0,8. En ce qui concerne le palladium, 94 % du palladium est concentré dans un volume délimité par une sphère de rayon r_1 de 1,5 mm et une sphère de rayon r_2 de 1,2 mm. Le rapport r_2/r_1 est ici égal à 0,8. La répartition des éléments dans le grain de catalyseur est donc bien conforme à l'invention.

EXEMPLE 2 : Préparation du catalyseur B (selon l'invention)

[0031] Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur B) est préparé par imprégnation de 100 g d'un support à base d'alumine alpha par 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium et de nitrate d'argent. Le support utilisé se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10 m²/g et un volume poreux de 0,6 cm³/g. Après imprégnation, le catalyseur est séché à 120 °C et calciné sous air à 750 °C. Le catalyseur B ainsi obtenu contient 0,05 % en poids de palladium et 0,010 % en poids d'argent. La répartition moyenne des éléments dans les grains de catalyseurs est conforme à l'invention.

EXEMPLE 3 : Préparation du catalyseur C (comparatif)

[0032] Un catalyseur C est préparé selon la même procédure que dans l'exemple 1 mais en utilisant une solution d'imprégnation contenant de l'acide nitrique et du nitrate de palladium. Le catalyseur C ainsi obtenu contient 0,05 % de palladium. L'analyse par microsonde de Castaing des catalyseurs A et C ne permet pas de mettre en évidence des différences significatives de répartition du palladium entre ces deux échantillons.

EXEMPLE 4 : Préparation du catalyseur D (comparatif)

[0033] Un catalyseur D est préparé en immergeant à température ambiante 100 g de support dans 120 ml d'une solution aqueuse de nitrate d'argent contenant 8 mg d'argent. Le catalyseur est laissé quelques minutes sous agitation. La solution surnageante est alors éliminée. Le catalyseur est alors séché à 120 °C et calciné à 500 °C. Sur ce catalyseur, on imprègne alors 60 ml d'une solution d'acide nitrique et de nitrate de palladium. Après imprégnation le catalyseur est séché à 120 °C et calciné sous air à 750 °C. Le catalyseur D ainsi obtenu contient 0,05 % en poids de palladium et 0,005 % en poids d'argent. L'analyse par microsonde de Castaing des catalyseurs A et D ne permet pas de mettre en évidence des différences significatives de répartition du palladium dans ces deux échantillons. Par contre, l'analyse de la teneur en argent après abrasion contrôlée des billes de catalyseur ne permet pas d'identifier de différence de concentration en argent dans les billes de catalyseur.

EXEMPLE 5 : Préparation du catalyseur E (selon l'invention)

[0034] 50 g du catalyseur monométallique C sont réduits en solution aqueuse par l'acide citrique. Dans cette solution, on introduit alors 4 mg d'acétate d'argent. Le système réactionnel est maintenu sous faible agitation pendant 8 heures. Le catalyseur est alors filtré, séché 16 h à 120°C et calciné pendant 2 heures à 750 °C. Le catalyseur A ainsi obtenu contient 0,05 % en poids de palladium et 0,005 % en poids d'argent. La répartition moyenne des éléments dans les grains de catalyseurs E est conforme à l'invention.

EXEMPLE 6 : Comparaison des propriétés hydrogénantes des différents catalyseurs

[0035] Les tests catalytiques sont réalisés sur les catalyseurs A, B, C, D et E pour déterminer leur sélectivité et leur stabilité lors de l'hydrogénation de l'acétylène contenu dans une charge contenant 98 % d'éthylène et 2 % d'acétylène.

[0036] 15 ml du catalyseur à tester sont d'abord placés dans un réacteur vertical en acier. Ce réacteur est alors placé dans un four permettant de contrôler la température. Dans un premier temps le catalyseur est réduit sous courant d'hydrogène à 150 °C pendant 2 heures sous pression atmosphérique. La température est alors portée à 50 °C, le débit d'hydrogène à 1,5 l.h⁻¹ et la pression à 2,5 MPa. La charge, composée de 98 % d'éthylène et de 2 % d'acétylène est alors injectée avec un débit volumique correspondant à une vitesse spatiale de 3300 h⁻¹. L'analyse de l'effluent gazeux en sortie de réacteur est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Dans ces conditions, la stabilité du catalyseur est définie comme étant le temps à partir duquel de l'acétylène est détecté en sortie de réacteur. La sélectivité du catalyseur correspond à la teneur en éthylène de la charge après élimination totale de l'acétylène. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 1.

Tableau 1.

<i>Comparaison des performances des catalyseurs A, B, C, D et E pour l'hydrogénation de l'acétylène.</i>		
Catalyseurs	Stabilité des catalyseurs (heures)	Sélectivité des catalyseurs (%)
Catalyseur A (selon l'invention)	96	98,5
Catalyseur B (selon l'invention)	85	98,5
Catalyseur C (comparatif)	22	98,3
Catalyseur D (comparatif)	36	98,2
Catalyseur E (selon l'invention)	94	98,5

[0037] Ces résultats montrent clairement que les catalyseurs selon l'invention (catalyseurs A, B ou E) présentent des performances catalytiques (stabilité et sélectivité) supérieures à celles des catalyseurs monométalliques (catalyseur C) ou celles de catalyseurs où l'argent est réparti uniformément dans les billes du catalyseur (catalyseur D).

EXEMPLE 7 : Régénération d'un catalyseur selon l'invention

[0038] Après utilisation du catalyseur A pendant 120 heures dans les conditions de l'exemple 6, le catalyseur A est régénéré. Dans cette procédure de régénération, le catalyseur est porté à 200 °C sous azote, puis traité sous air dilué à une température comprise entre 200 et 500 °C pour brûler les composés hydrocarbonés présents sur le catalyseur.

[0039] Après régénération, les performances du catalyseur A régénéré sont évaluées dans les conditions de l'exemple 6. Les performances d'un tel système régénéré sont rapportées dans le tableau 2.

Tableau 2

Catalyseurs	Stabilité des catalyseurs (heures)	Sélectivité des catalyseurs (%)
Catalyseur A (selon l'invention)	96	98,5
Catalyseur A Régénéré	95	98,7

Ces résultats montrent que, aux erreurs expérimentales près, le catalyseur A régénéré présente les mêmes performances en hydrogénation de l'acétylène que le catalyseur neuf.

EXEMPLE 8 : Préparation du catalyseur F (selon l'invention)

[0040] Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur F) est préparé par imprégnation de 100 g d'un support à base d'alumine alpha par 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium, de nitrate d'argent et de nitrate de sodium. Le support utilisé se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10 m²/g et un volume poreux de 0,6 cm³/g. Après imprégnation, le catalyseur est séché à 120 °C et calciné sous air à 750 °C. Le catalyseur F ainsi obtenu contient en poids 0,05 % de palladium, 0,005% d'argent et 0,05 % de sodium. La répartition moyenne des éléments métalliques dans les grains de catalyseur est représentée figure 2.

[0041] Sur le diagramme on a porté, en abscisses, les rayons en micromètres et, en ordonnées, à gauche les concentrations pondérales locales en palladium représentées par des (□) et à droite, la concentration pondérale locale en argent, sous forme d'histogramme.

[0042] Ces analyses montrent que 84% de l'argent est concentré dans un volume délimité par une sphère de rayon r_1 de 1,5 mm et une sphère de rayon r_2 de 1,39 mm. Le rapport r_2/r_1 est donc égal à 0,93 et donc supérieur à 0,8. En ce qui concerne le palladium, 94% du palladium est concentré dans un volume délimité par une sphère de rayon r_1 de 1,5 mm et une sphère de rayon r_2 de 1,2 mm. Le rapport r_2/r_1 est ici égal à 0,8. La répartition des éléments dans le grain de catalyseur est donc bien conforme à l'invention.

EXEMPLE 9 : Préparation du catalyseur G (selon l'invention)

[0043] Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur G) est préparé par imprégnation de 100 g d'un support à base d'alumine alpha par 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium, de nitrate d'argent et de nitrate de sodium. Le support utilisé se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10m²/g et un volume poreux de 0,6 cm³/g. Après imprégnation, le catalyseur est séché à 120°C et calciné sous air à 750°C. Le catalyseur G ainsi obtenu contient en poids 0,05% de palladium, 0,010% d'argent et 0,05% de sodium. La répartition moyenne des éléments dans les grains de catalyseurs est conforme à l'invention.

EXEMPLE 10 : Préparation du catalyseur H (comparatif)

[0044] Un catalyseur H est préparé selon la même procédure que dans l'exemple 8, mais en utilisant une solution d'imprégnation contenant de l'acide nitrique, du nitrate de palladium et du nitrate de sodium. Le catalyseur H ainsi obtenu contient en poids 0,05% de palladium et 0,05 % de sodium. L'analyse par microsonde de Castaing des catalyseurs F et H ne permet pas de mettre en évidence des différences significatives de répartition du palladium entre ces deux échantillons.

EXEMPLE 11 : Préparation du catalyseur I (Comparatif)

[0045] Un catalyseur I est préparé en immergeant à température ambiante 100 g de support dans 120 ml d'une solution aqueuse de nitrate d'argent contenant 8 mg d'argent. Le catalyseur est laissé quelques minutes sous agitation. La solution suageante est alors éliminée. Le catalyseur est alors séché à 120 °C et calciné à 500 °C. Sur ce catalyseur, on imprègne alors 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium et nitrate de sodium. Après imprégnation, le catalyseur I ainsi obtenu contient en poids 0,05% de palladium, 0,005% d'argent et 0,05% de sodium. L'analyse par microsonde de Castaing des catalyseurs F et I ne permet pas de mettre en évidence des différences significatives de répartition du palladium dans ces deux échantillons. Par ailleurs, l'analyse de la teneur en argent après abrasion contrôlée des billes de catalyseur, ne permet pas d'identifier de différence de concentration en argent dans les billes de catalyseur.

EXEMPLE 12 : Préparation du catalyseur J (selon l'invention)

[0046] Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur J) est préparé par imprégnation de 100 g d'un support à base d'alumine alpha par 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium, de nitrate d'argent et de nitrate de sodium. Le support utilisé se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10m²/g et un volume poreux de 0,6 cm³/g. Après imprégnation, le catalyseur est séché à 120°C et calciné sous air à 750°C. Le catalyseur J ainsi obtenu contient en poids 0,05% de palladium, 0,020% d'argent et 0,05% de sodium. La répartition moyenne des éléments dans les grains de catalyseurs est conforme à l'invention.

EXEMPLE 13 : Préparation du catalyseur K (selon l'invention)

[0047] Un catalyseur selon l'invention (Catalyseur K) est préparé par imprégnation de 100 g d'un support à base

EP 0 686 615 B1

d'alumine alpha par 60 ml d'une solution d'acide nitrique, de nitrate de palladium, de nitrate d'argent et de nitrate de sodium. Le support utilisé se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre ayant une surface spécifique de 10m²/g et un volume poreux de 0,6 cm³/g. Après imprégnation le catalyseur est séché à 120°C et calciné sous air à 750°C. Le catalyseur K ainsi obtenu contient en poids 0,05% de palladium, 0,010% d'argent et 0,1% de sodium. La répartition moyenne des éléments dans les grains de catalyseurs est conforme à l'invention.

EXEMPLE 14 : Comparaison des propriétés hydrogénantes des différents catalyseurs

[0048] Les tests catalytiques sont réalisés sur les catalyseurs F, G, H, I, J et K pour déterminer leur sélectivité et leur stabilité lors de l'hydrogénation de l'acétylène contenu dans une charge contenant 98 % en poids d'éthylène et 2 % en poids d'acétylène.

[0049] 15 ml du catalyseur à tester sont d'abord placés dans un réacteur vertical en acier. Ce réacteur est alors placé dans un four permettant de contrôler la température. Dans un premier temps le catalyseur est réduit sous courant d'hydrogène à 150°C pendant 2 heures sous pression atmosphérique. La température est alors portée à 50°C, le débit d'hydrogène à 1,5 l.h⁻¹ et la pression à 2,5 MPa. La charge, composée de 98 % en poids d'éthylène et de 2 % en poids d'acétylène est alors injectée avec un débit volumique correspondant à une vitesse spatiale de 3300 hr⁻¹. L'analyse de l'effluent gazeux en sortie de réacteur est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Dans ces conditions, la stabilité du catalyseur est définie comme étant le temps à partir duquel de l'acétylène est détecté en sortie de réacteur. La sélectivité du catalyseur correspond à la teneur en éthylène de la charge après élimination totale de l'acétylène. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3.

Tableau 3.

<i>Comparaison des performances des catalyseurs F, G, H, I, J et K pour l'hydrogénation de l'acétylène.</i>		
Catalyseurs	Stabilité des catalyseurs (heures)	Sélectivité des catalyseurs (%)
Catalyseur F (selon l'invention)	105	98,2
Catalyseur G (selon l'invention)	120	98,3
Catalyseur H (comparatif)	65	98,3
Catalyseur I (comparatif)	66	98,2
Catalyseur J (selon l'invention)	101	98,3
Catalyseur K (selon l'invention)	121	98,7

Ces résultats montrent clairement que les catalyseurs selon l'invention (catalyseurs F, G, J ou K) présentent des performances catalytiques (stabilité et sélectivité) supérieures à celles de catalyseurs monométalliques (catalyseur H) ou celles de catalyseurs où l'argent est réparti uniformément dans les billes de catalyseur (catalyseur I).

EXEMPLE 15 : Régénération d'un catalyseur selon l'invention

[0050] Après utilisation du catalyseur F pendant 120 heures dans les conditions de l'exemple 14, le catalyseur F est régénéré. Dans cette procédure de régénération le catalyseur est porté à 200 °C sous azote, puis traité sous air dilué à une température comprise entre 200 et 500 °C pour brûler les composés hydrocarbonés présents sur le catalyseur.

[0051] Après régénération, les performances du catalyseur F régénéré sont évaluées dans les conditions de l'exemple 14. Les performances d'un tel système régénéré sont rapportées dans le tableau 4 suivant:

Tableau 4:

Catalyseurs	Stabilité des catalyseurs (heures)	Sélectivité des catalyseurs (%)
Catalyseur F (selon l'invention)	105	98,5
Catalyseur F Régénéré	104	98,7

[0052] Ces résultats montrent, qu'aux erreurs expérimentales près, le catalyseur F régénéré présente les mêmes performances en hydrogénation de l'acétylène que le catalyseur neuf.

Revendications

1. Procédé d'hydrogénation sélective en phase gazeuse d'au moins un hydrocarbure acétylénique de 2 ou 3 atomes de carbone en l'hydrocarbure éthylénique correspondant, comprenant le passage en phase gazeuse d'une charge comprenant au moins un hydrocarbure acétylénique de 2 ou 3 atomes de carbone en présence d'hydrogène sur un catalyseur sous forme de billes ou d'extrudés cylindriques comprenant du palladium, au moins un métal du groupe IB de la classification périodique et de l'alumine, ledit procédé étant caractérisé en ce que, dans ledit catalyseur, le rapport pondéral du métal du groupe IB au palladium est de 0,05 à 0,4, et en ce qu'une proportion d'au moins 80 % du palladium et une proportion d'au moins 80 % du métal du groupe IB sont présentes dans un volume à la périphérie du catalyseur délimité par une surface sphérique ou cylindrique de rayon r_1 correspondant au rayon moyen des billes ou des extrudés de catalyseur et une surface sphérique ou cylindrique de rayon r_2 au moins égal à 0,8 r_1 .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans ledit catalyseur
 - ladite alumine a une surface spécifique de 5 à 150 m²/g ;
 - la teneur en palladium est de 0,01 à 0,5 % en poids ; et
 - la teneur en métal du groupe IB est de 0,001 à 0,02 % en poids.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alumine a une surface spécifique de 5 à 60 m²/g ;
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le métal du groupe IB est l'argent.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 4, caractérisé en ce que le rapport pondéral du métal du groupe IB au palladium est de 0,05 à 0,25.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur comprend en outre au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans le catalyseur, le rapport atomique métal alcalin ou alcalino-terreux sur palladium est de 2 à 20.
8. Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que, la teneur du catalyseur en métal alcalin ou alcalino-terreux est de 0,05 à 0,2% en poids.
9. Catalyseur sous forme de billes ou d'extrudés comprenant du palladium, au moins un métal du groupe IB de la classification périodique et de l'alumine, caractérisé en ce que le rapport pondéral du métal du groupe IB au palladium est de 0,05 à 0,25, et en ce qu'une proportion d'au moins 80 % du palladium et une proportion d'au moins 80 % du métal du groupe IB sont présentes dans un volume à la périphérie du catalyseur délimité par une surface sphérique ou cylindrique de rayon r_1 correspondant au rayon moyen des billes ou des extrudés de catalyseur et une surface sphérique ou cylindrique de rayon r_2 au moins égal à 0,8 r_1 .
10. Catalyseur selon la revendication 9, caractérisé en ce que
 - ladite alumine a une surface spécifique de 5 à 150 m²/g ;
 - sa teneur en palladium est de 0,1 à 0,5 % en poids ; et
 - sa teneur en métal du groupe IB est de 0,001 à 0,02 % en poids.
11. Catalyseur selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que l'alumine a une surface spécifique de 5 à 60 m²/g.
12. Catalyseur selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le métal du groupe IB est l'argent.
13. Catalyseur selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux.
14. Catalyseur selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce le rapport atomique métal alcalin ou alcalino-terreux sur palladium est de 2 à 20.

15. Catalyseur selon l'une des revendications 13 et 14, caractérisé en ce sa teneur en métal alcalin ou alcalino-terreux est de 0,05 à 0,2% en poids.

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Hydrierung in gasförmiger Phase wenigstens eines acetylenischen Kohlenwasserstoffes mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen zu dem entsprechenden ethylenischen Kohlenwasserstoff, umfassend: die Über-
 10 leitung, in gasförmiger Phase, einer charge, die wenigstens einen acetylenischen Kohlenwasserstoff mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen in Anwesenheit von Wasserstoff auf einen Katalysator in Form von Kugeln oder zylindrischen Extrudaten, der umfaßt: Palladium, wenigstens ein Metall der Gruppe IB des Periodensystems der Elemente und Aluminiumoxid, aufweist, wobei das Verfahren sich dadurch auszeichnet, daß in diesem Katalysator das Gewichts-
 15 verhältnis des Metalls der Gruppe IB zu Palladium zwischen 0,05 und 0,4 liegt, und daß ein Teil von wenigstens 80 % Palladium und ein Anteil von wenigstens 80 % des Metalls der Gruppe IB in einem Volumen am Umfang des Katalysators vorhanden sind, der durch eine sphärische oder zylindrische Oberfläche vom Radius r_1 entsprechend dem mittleren Radius der Kugeln oder der Katalysatorextrudate und eine sphärische oder zylindrische Oberfläche vom Radius r_2 , die wenigstens gleich $0,8 r_1$ ist, begrenzt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in diesem Katalysator
 20
 - dieses Aluminiumoxid eine spezifische Oberfläche von 5 bis $150 \text{ m}^2/\text{g}$ hat;
 - der Gehalt an Palladium zwischen 0,001 und 0,5 Gew.-%; und
 - der Gehalt an Metall der Gruppe IB zwischen 0,001 und 0,02 Gew.-% beträgt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxid eine spezifische Oberfläche von 5 bis $60 \text{ m}^2/\text{g}$ hat.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Gruppe IB Silber ist.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Metalls der Gruppe IB zum Palladium bei 0,05 bis 0,25 liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator im übrigen wenigstens ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall umfaßt.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Katalysator das Atomverhältnis des Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls zu Palladium bei 2 bis 20 liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Katalysators an Alkalimetall oder Erdalkalimetall bei 0,05 bis 0,2 Gew.-% liegt.
- 40 9. Katalysator in Form von Kugeln oder Extrudaten, umfassend: Palladium, wenigstens ein Metall der Gruppe IB des Periodensystems der Elemente und Aluminiumoxid, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des Metalls der Gruppe IB zu Palladium bei 0,05 bis 0,25 liegt und daß ein Anteil von wenigstens 80 % des Palladiums und ein Anteil von wenigstens 80 % des Metalls der Gruppe IB in einem Volumen am Umfang des Katalysators vorhanden sind, das begrenzt ist durch eine sphärische oder zylindrische Fläche vom Radius r_1 entsprechend dem mittleren Radius der Kugeln oder der Extrudate des Katalysators sowie eine sphärische oder zylindrische Oberfläche vom Radius r_2 , die wenigstens gleich $0,8 r_1$ ausmacht.
- 45 10. Katalysator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß
 - dieses Aluminiumoxid eine spezifische Oberfläche von 5 bis $150 \text{ m}^2/\text{g}$ hat;
 - sein Gehalt an Palladium bei 0,1 bis 0,5 Gew.-% liegt; und
 - sein Gehalt an Metall der Gruppe IB bei 0,001 bis 0,02 Gew.-% liegt.
- 50 11. Katalysator nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxid eine spezifische Oberfläche von 5 bis $60 \text{ m}^2/\text{g}$ hat.
- 55

EP 0 686 615 B1

12. Katalysator nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Gruppe IB Silber ist.
13. Katalysator nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er im übrigen wenigstens ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall umfaßt.
14. Katalysator nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomverhältnis von Alkalimetall oder Erdalkalimetall zu Palladium bei 2 bis 20 liegt:
15. Katalysator nach einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß sein Gehalt an Alkalimetall oder Erdalkalimetall bei 0,05 bis 0,2 Gew.-% liegt.

Claims

1. A process for the selective hydrogenation in the gas phase of acetylenic hydrocarbons containing 2 or 3 carbon atoms to the corresponding ethylenic hydrocarbons, comprising passing in the gas phase a feed comprising at least one acetylenic hydrocarbon containing 2 or 3 carbon atoms in the presence of hydrogen over a catalyst in the form of spherules or cylindrical extrudates containing palladium, at least one metal from group IB of the periodic classification, and alumina, said process being characterised in that, in said catalyst, the weight ratio of group IB metal to palladium is 0.05 to 0.4, a proportion of at least 80% of the palladium and at least 80% of the group IB metal are present in a volume at the periphery of the catalyst which is delimited by a spherical or cylindrical surface with radius r_1 corresponding to the average radius of the spherules or extrudates of the catalyst and a spherical or cylindrical surface with radius r_2 at least equal to $0.8r_1$.
2. A process according to claim 1, characterised in that, in said catalyst:
- said alumina has a specific surface area of 5 to 150 m²/g;
 - the palladium content is 0.01% to 0.5% by weight; and
 - the group IB metal content is 0.001% to 0.02% by weight.
3. A process according to claim 1 or claim 2, characterised in that the alumina has a specific surface area of 5 to 60 m²/g.
4. A process according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the group IB metal is silver.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the weight ratio of group IB metal to palladium is 0.05 to 0.25.
6. A process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the catalyst further contains at least one alkali or alkaline-earth metal.
7. A process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that, in the catalyst, the atomic ratio of alkali or alkaline-earth metal to palladium is 2 to 20.
8. A process according to claim 6 or claim 7, characterised in that the alkali or alkaline-earth metal content in the catalyst is 0.05% to 0.2% by weight.
9. A catalyst in the form of spherules or extrudates, comprising palladium, at least one metal from group IB of the periodic classification, and alumina, characterised in that the weight ratio of group IB metal to palladium is 0.05 to 0.25, a proportion of at least 80% of the palladium and at least 80% of the group IB metal are present in a volume at the periphery of the catalyst delimited by a spherical or cylindrical surface with radius r_1 corresponding to the average radius of the spherules or extrudates of the catalyst and a spherical or cylindrical surface with radius r_2 at least equal to $0.8r_1$.
10. A catalyst according to claim 9, characterised in that
- said alumina has a specific surface area of 5 to 150 m²/g;
 - the palladium content is 0.01% to 0.5% by weight; and

EP 0 686 615 B1

- the group IB metal content is 0.001% to 0.02% by weight.

11. A catalyst according to claim 9 or claim 10, characterised in that the alumina has a specific surface area of 5 to 60 m²/g.

5

12. A catalyst according to any one of claims 9 to 11, characterised in that the group IB metal is silver.

13. A catalyst according to any one of claim 9 to 12, characterised in that the catalyst further contains at least one alkali or alkaline-earth metal.

10

14. A catalyst according to any one of claims 9 to 13, characterised in that the atomic ratio of alkali or alkaline-earth metal to palladium is 2 to 20.

15. A catalyst according to claim 13 or claim 14, characterised in that the alkali or alkaline-earth metal content in the catalyst is 0.05% to 0.2% by weight.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

